

● EPODOC / EPO

PN - JP11273695 A 19991008
 PD - 1999-10-08
 PR - JP19980070846 19980319
 OPD - 1998-03-19
 TI - SOLID HIGH POLYMER ELECTROLYTE METHANOL FUEL CELL
 IN - TERADA ICHIRO; KOKUKYO YASUHIRO; YOSHITAKE MASARU
 PA - ASAHI GLASS CO LTD
 IC - H01M8/02 ; H01M8/10 ; C08G65/38 ; C08G75/02

● WPI / DERWENT

TI - Solid macromolecular electrolytic methanol fuel cell - including an ion exchange membrane consisting of a polymer formed by introducing an anionic exchange group into a polymer of specified composition

PR - JP19980070846 19980319

PN - JP11273695 A 19991008 DW199954 H01M8/02 007pp

PA - (ASAG) ASAHI GLASS CO LTD

IC - C08G65/38 ; C08G75/02 ; H01M8/02 ; H01M8/10

AB - JP11273695 A methanol electrode is connected to one surface of an ion exchange membrane which is a solid macromolecular electrolyte. An air electrode is connected to the other surface of the ion exchange membrane. The ion exchange membrane consists of a polymer formed by introducing an anionic exchange gp. into a polymer having a repeating unit of -X-Ar-Y-, where: X and Y = -O- or -S-; Ar = a gp. with formula (1), formula (2) or formula (3).

- W = a single bond, -O-, -S-, or -CR₆R₇ (R₆ and R₇ = hydrogen atoms, or 1-6C alkyl gps.); R₁, R₂, R₃, R₄, and R₅ = 1-8C alkyl gps.; a = 0-3; b+c = 0-7; d+e = 0-5.
- ADVANTAGE - Methanol in the ion exchange membrane has reduced crossleak amt. The result provides the methanol fuel cell with enhanced output voltage. The ion exchange membrane has superior mechanical strength and heat resistance.
- (Dwg.0/0)

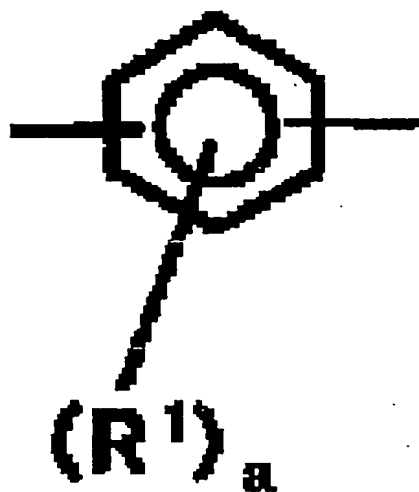
OPD - 1998-03-19

AN - 1999-624874 [54]

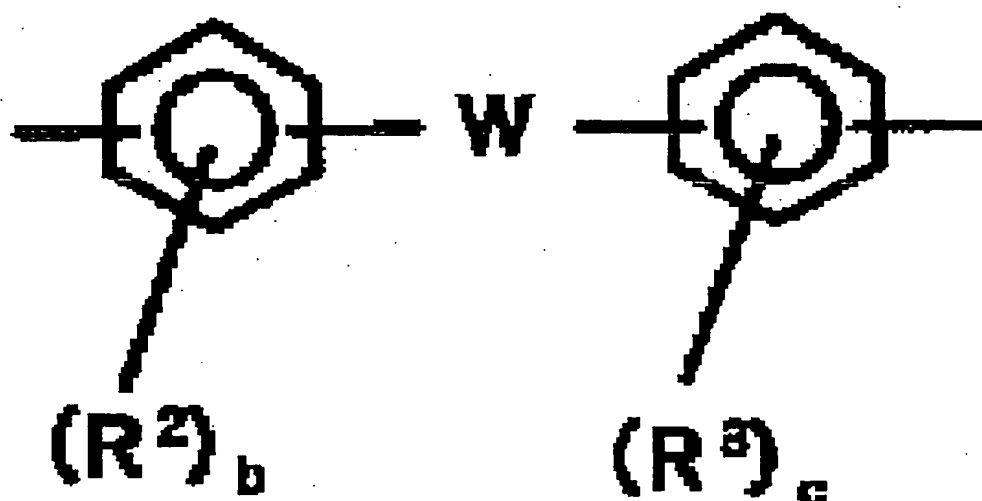
● PAJ / JPO

PN - JP11273695 A 19991008
 PD - 1999-10-08
 AP - JP19980070846 19980319

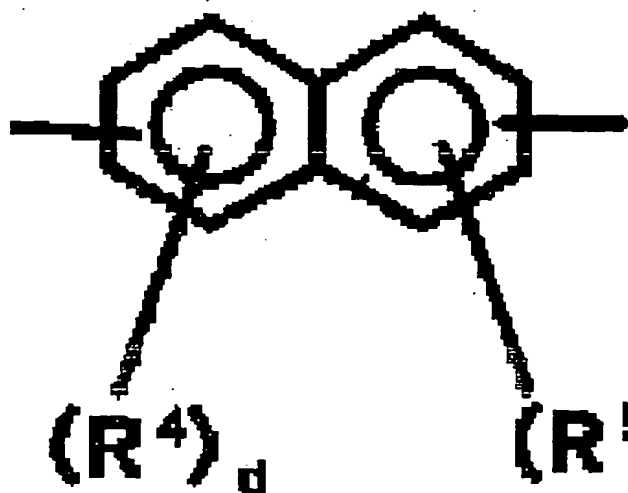
- IN - YOSHITAKE MASARU, TERADA ICHIRO, KOKUKYO YASUHIRO
- PA - ASAHI GLASS CO LTD
- TI - SOLID HIGH POLYMER ELECTROLYTE METHANOL FUEL CELL
- AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery having high output by using a polymer by introducing an anion exchange group into a polymer having a repeating unit containing an aromatic ring as an ion exchange membrane where a methanol electrode is joined to one surface and an air electrode is joined to the other.
- SOLUTION: A polymer by introducing an anion exchange group into a polymer (a polymer A) having a repeating unit expressed by -X-Ar-Y- is used as an ion exchange membrane. In the formula, X and Y are -O-, -S-, Ar is a formula I, a formula II and a formula III. In the formula I to III, W is a single bond, -O-, -S- and -CR₆> R₇> (R₆> and R₇> are H and a 1-6C alkyl group), R₁₋₆> is a 1-8C alkyl group, (a) is 0 to 3, (b+c) are 0 to 7, and (d+e) are 0 to 5. The polymer has desirably a cross-linked structure. Aromatic sulfone, aromatic polysulfone, aromatic polyether and aromatic polyimide are cited as the polymer A. The obtained ion exchange membrane having low methanol permeability is used as an electrolyte of a methanol fuel cell.
- SI - C08G65/38 ; C08G75/02
- I - H01M8/02 ; H01M8/10



I



II



III

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-273695

(43) 公開日 平成11年(1999)10月8日

(51) Int.Cl.⁶
H 0 1 M 8/02
8/10
// C 0 8 G 65/38
75/02

識別記号

F I
H 0 1 M 8/02
8/10
C 0 8 G 65/38
75/02

M

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-70846

(22) 出願日 平成10年(1998)3月19日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 吉武 優

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 寺田 一郎

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 国狭 康弘

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(54) 【発明の名称】 固体高分子電解質型メタノール燃料電池

(57) 【要約】

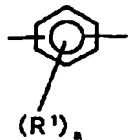
【課題】 高出力の固体高分子電解質型メタノール燃料電池を提供する。

【解決手段】 $-X-Ar-Y-$ (X及びYはそれぞれ独立に $-O-$ 又は $-S-$ 、Arは式1で表される基) で表される繰り返し単位を有する重合体にアニオン交換基が導入されてなる重合体を電解質として用いる。

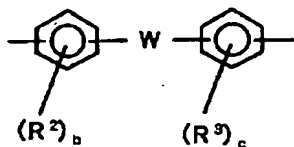
【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体高分子電解質であるイオン交換膜の一方の面にメタノール極が接合され、他方の面に空気極が接合されてなる固体高分子電解質型メタノール燃料電池であって、上記イオン交換膜が、 $-X-Ar-Y-$ (X 及び Y はそれぞれ独立に $-O-$ 又は $-S-$ 、 Ar は式1、式2又は式3で表される基。)で表される繰り返し単位を有する重合体に、アニオン交換基が導入されてなる重合体からなることを特徴とする固体高分子電解質型メタノール燃料電池。

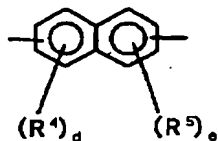
【化1】



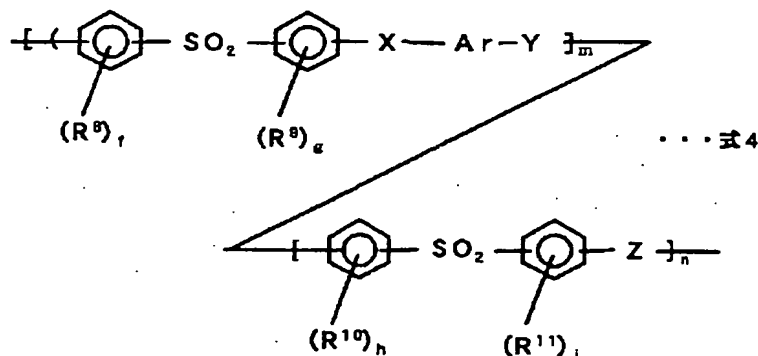
・・・式1



・・・式2



・・・式3



・・・式4

ただし、式4において、 X 及び Y はそれぞれ独立に $-O-$ 又は $-S-$ 、 Ar は式1、式2又は式3で表される基。 Z は $-SO_2-$ 、 $-O-$ 又は $-S-$ 。 R^6 、 R^8 、 R^{10} 、 R^{11} はそれぞれ独立に炭素数1～8のアルキル基。 f 、 g 、 h 、 i はそれぞれ独立に0～4の整数。 m 、 n はそれぞれ独立に2～200の整数。 m/n は0.1～100。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電解質としてアニオン交換膜を用いる固体高分子電解質型メタノール燃料

電池に関する。ただし、式1、式2及び式3において、 W は単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-C(R^6)(R^7)-$ (R^6 及び R^7 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基。)、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に炭素数1～8のアルキル基。 a は0～3の整数。 $b+c$ は0～7の整数。 $d+e$ は0～5の整数。

【請求項2】 上記イオン交換膜のイオン交換容量が0.8～4.5ミリ当量/g乾燥樹脂である請求項1記載の固体高分子電解質型メタノール燃料電池。

【請求項3】 上記アニオン交換基が導入されてなる重合体が架橋構造を有する請求項1又は2記載の固体高分子電解質型メタノール燃料電池。

【請求項4】 上記アニオン交換基が導入されてなる重合体が、1分子中に2個以上のアミノ基を有するポリアミン化合物により架橋されてなる請求項1又は2記載の固体高分子電解質型メタノール燃料電池。

【請求項5】 上記イオン交換膜が、式4で表される重合体にアニオン交換基が導入されてなる重合体からなる請求項1、2、3又は4記載の固体高分子電解質型メタノール燃料電池。

【化2】

電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 メタノールを燃料として使用するメタノール燃料電池は、燃料が取り扱いやすく、安価であることから家庭用や産業用の比較的小出力規模の電源として期待されている。メタノール燃料電池の理論出力電圧は、水を燃料とする燃料電池とほぼ同じ1.2V (25℃)であり、原理的には同様の性能が期待できる。しかし、従来よりメタノールの陽極酸化反応については数多くの研究がなされているが、いまだ充分な性能は得られていない。

【0003】この理由としては、充分な活性を有するメタノールの酸化触媒が見いだされていないこと、通常電解質として用いられるイオン交換膜はメタノールの透過性が非常に高いため、メタノールの利用効率が低く、かつメタノール極の対極である空気極に到達したメタノールが空気極表面で反応するため過電圧が増大し、出力電圧が低下することなどが挙げられる。

【0004】上記の問題を解決する方法として、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体膜を用いた電極-膜接合体を用い、反応温度を100℃以上に設定し、メタノール極、空気極の反応速度を上げるとともに、メタノールを気相で供給し膜のメタノール極側のメタノール濃度を下げる方法が報告されているが、この方法でも充分な性能は得られていなかった。

【0005】また、電解質であるイオン交換膜がカチオン交換膜である場合は、供給したメタノールがメタノール極で反応せず、電解質を通してそのまま空気極に達する、いわゆるクロスリーク現象によるメタノールのクロスリーク量の増大、及び空気極が酸性雰囲気であることによる過電圧の増大の問題がある。

【0006】

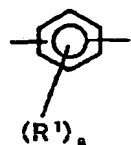
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、メタノール透過性の低いイオン交換膜を使用することにより、高出力のメタノール燃料電池を提供することにある。

【0007】

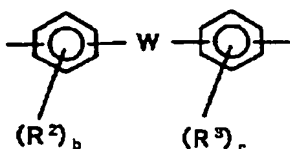
【課題を解決するための手段】本発明は、固体高分子電解質であるイオン交換膜の一方の面にメタノール極が接合され、他方の面に空気極が接合されてなる固体高分子電解質型メタノール燃料電池であって、上記イオン交換膜が、 $-X-Ar-Y-$ （X及びYはそれぞれ独立に $-O-$ 又は $-S-$ 、Arは式1、式2又は式3で表される基。）で表される繰り返し単位を有する重合体にアニオン交換基が導入されてなる重合体からなることを特徴とする固体高分子電解質型メタノール燃料電池を提供する。

【0008】

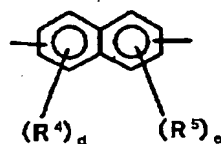
【化3】



... 式1



... 式2



... 式3

【0009】ただし、式1、式2及び式3において、Wは単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-CR^6R^7-$ （ R^6 及び R^7 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基。）、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に炭素数1～8のアルキル基。aは0～3の整数。b+cは0～7の整数。d+eは0～5の整数。

【0010】

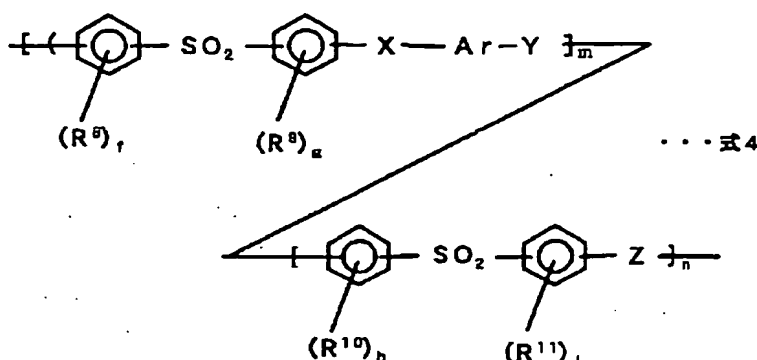
【発明の実施の形態】本発明の固体高分子電解質型メタノール燃料電池を構成する電解質は、 $-X-Ar-Y-$ （X及びYはそれぞれ独立に $-O-$ 又は $-S-$ 、Arは式1、式2又は式3で表される基。）で表される繰り返し単位を有する重合体（以下、重合体Aという）にアニオン交換基が導入されてなる重合体からなるイオン交換膜である。このイオン交換膜は、機械的強度、耐熱性等に優れる点で好ましい。

【0011】重合体Aにおいて、 $-SO_2-$ 等の電子吸引性の官能基と結合していない芳香族環の含有率は、重合体Aの全ての芳香族環中で10モル%以上、特に20～50モル%であるのが好ましい。なお、本明細書中において、芳香族環とは、ベンゼン環や、ナフタレン環のような縮合ベンゼン環のことをいう。上記電子吸引性の官能基と結合していない芳香族環の含有率が10モル%より小さいと、アニオン交換基の前駆体の基であるクロロメチル基等が芳香族環に導入されにくいため、イオン交換容量の高い重合体を得られにくくなる。

【0012】また、重合体Aとしては、芳香族ポリスルホン、芳香族ポリエーテル、芳香族ポリイミド、芳香族ポリエーテルイミドなどの重合体が挙げられるが、特に式4で示される重合体が好ましい。

【0013】

【化4】



【0014】ただし、式4において、X及びYはそれぞれ独立に-O-又は-S-。Arは式1、式2又は式3で表される基、Zは-SO₂ -、-O-又は-S-。R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹はそれぞれ独立に炭素数1～8のアルキル基、f、g、h、iはそれぞれ独立に0～4の整数、m、nはそれぞれ独立に2～200の整数、m/nは0.1～100。

【0015】式4で表される重合体としては、ポリフェニレンオキシド/ポリエーテルスルホン共重合体、ポリフェニレンスルフィド/ポリエーテルスルホン共重合体、ポリアリーールエーテルスルホン/ポリエーテルスルホン共重合体、ポリアリーールエーテルスルホン/ポリチオエーテルスルホン共重合体などの芳香族系ブロック共重合体が挙げられる。これらのブロック共重合体は、特開平1-215348、特開平2-245035及び特開平2-248434に記載の方法により得られる。

【0016】上記芳香族系ブロック共重合体においては、クロロメチル基が、導入されやすいセグメントに局所的に導入されることから、アニオン交換基も局所的に配される。よって、イオン交換容量が増大しても、クロロメチル基が導入されにくいセグメントにおける共重合体の強度は損なわれないので、イオン交換膜全体としての強度は低下せず好ましい。

【0017】本発明におけるイオン交換膜を構成する重合体は、架橋構造を有することが好ましい。架橋構造を有する部位は、イオン交換膜の少なくとも一部に存在すればよいが、メタノールの透過をより防止するためには、前記部位はイオン交換膜中に層状に存在するのが好ましい。架橋構造を有する部位が存在する層の厚さが、1μm以上である場合は特に好ましい。

【0018】本発明におけるイオン交換膜のイオン交換容量は、0.8～4.5ミリ当量/g乾燥樹脂、特に0.9～2.8ミリ当量/g乾燥樹脂であるのが好ましい。イオン交換容量が0.8ミリ当量/g乾燥樹脂より小さいと膜抵抗が高くなり、4.5ミリ当量/g乾燥樹脂より大きいと膜強度が著しく低下する。

【0019】イオン交換膜の厚さは、10～100μm、特に30～80μmが好ましい。膜厚が10μmより薄いとメタノールの透過を充分に阻止できず、クロ

スリーク量が大きくなり好ましくない。また、厚さが100μmより厚いと膜抵抗が高くなるので好ましくない。なお、イオン交換膜は、好ましくは補強布で補強して用いられるが、その場合は補強布の厚さも含めたイオン交換膜の全厚さが上記範囲であるのが好ましい。

【0020】本発明におけるイオン交換膜を得る方法としては、以下の方法が挙げられる。

(1) 重合体Aをクロロメチル化後、溶液化して流延し、膜状にした後アミノ化する方法。

(2) 重合体Aをクロロメチル化後、溶液化し、アミノ化した後流延し、膜状に成形する方法。

本発明では、好ましくはアミノ化してアニオン交換基を導入するとともに架橋を行うので、一般的にはアミノ化前に成形を行う(1)の方法が使用される。

【0021】クロロメチル化は、重合体Aとクロロメチル化剤を反応させることにより行われるが、クロロメチル化剤としては、(クロロメトキシ)メタン、1,4-ビス(クロロメトキシ)ブタン、1-クロロメトキシ-4-クロロブタン、ホルムアルデヒド-塩化水素、パラホルムアルデヒド-塩化水素等が使用できる。このようにして得られた重合体Aのクロロメチル化物を、アミン化合物と反応させてアミノ化することにより、アニオン交換基が導入されるとともに、架橋が行われる。

【0022】上記アミン化合物としては、モノアミンが使用でき、具体的には、アンモニアの他、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン等のモノアルキルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン等のジアルキルアミン、アニリン、N-メチルアニリン等の芳香族アミン、ピロリジン、ピペラジン、モルホリン等の複素環アミン、又はエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアルコールアミンが挙げられる。これらのアミン化合物は、1つのクロロメチル基と反応して活性水素を1個失い、次いで4級化されるか、又は残りの活性水素が別のクロロメチル基と反応し重合体Aを架橋する。

【0023】しかし、上記のモノアミンを用いた場合は、充分に架橋されないおそれがあるため、好ましくはアミン化合物として、1分子中に2個以上のアミノ基を有するポリアミン化合物が用いられる。上記ポリアミン

化合物としては、具体的には、*m*-フェニレンジアミン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、1-メチルイミダゾール、N, N'-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンヘプタミン等のポリエチレンイミン、ヘキサメチレントトラミン等、芳香族環を有するポリアミン化合物、複素環を有するポリアミン化合物又は環状のポリアミン化合物が挙げられる。

【0024】また、ポリアミン化合物のなかでも、アルキレン鎖（直鎖構造又は分岐構造のどちらでもよい）の両末端にアミノ基を有するジアミノアルカンは、クロロメチル基を有する芳香族系重合体との反応において、より架橋しやすいことから特に好ましい。上記ジアミノアルカンとしては、具体的には、ジアミノメタン、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン等、両末端に1級アミンを有する化合物が挙げられる。

【0025】また、両末端に2級又は3級アミンを有するジアミノアルカンも使用でき、具体的には3-(メチルアミノ)プロピルアミン、3, 3-ビス(メチルアミノ)プロピルアミン、3, 3-ビス(エチルアミノ)プロピルアミン、3, 3-ビス(ブチルアミノ)プロピルアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 2-ジアミノエタン、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ジアミノプロパン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ジアミノヘキサン等が挙げられる。

【0026】また、本発明におけるイオン交換膜の別の好ましい製造方法として、以下の方法も用いられる。

(3) 重合体Aのクロロメチル化後、少量の3級モノアミンと反応させてクロロメチル基を含有する部分的にアミノ化された重合体を成形した後、ポリアミンと反応させる方法。

上記の3級モノアミンとしては、トリメチルアミンやトリエチルアミン、トリブチルアミン等のトリアルキルアミン、N, N'-ジメチルベンジルアミン等の芳香族3級アミン、トリエタノールアミン等の3級アルコールアミンが用いられる。

【0027】本発明の固体高分子電解質型メタノール燃料電池を構成するメタノール極及び空気極は、通常の既知の手法にしたがって製造できる。たとえば、メタノール極又は空気極としての活性を付与する触媒を、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)などの疎水性樹脂結着材で保持し、多孔質体のシート状のガス拡散電極とすることが好ましい。また、ガス拡散電極を構成する材料の分散混合液を噴霧、塗布、ろ過する方法によっても製

造できる。

【0028】電極用の触媒としては公知のものを使用できる。たとえば、メタノール極用の触媒としては白金触媒、白金-ルテニウム合金や白金-スズ合金などの合金触媒、又はこれらの触媒の微粒子をカーボンなどの担体上に分散担持させた担持触媒などが挙げられる。空気極用の触媒は、メタノール極と同様の白金触媒、白金合金系触媒、担持触媒などが用いられる。

【0029】ガス拡散電極とイオン交換膜との接合体の製造方法としては、イオン交換膜上にガス拡散電極を直接形成する方法、PTFEフィルムなどの基材上に一旦ガス拡散電極を層状に形成した後これをイオン交換膜に転写する方法、ガス拡散電極とイオン交換膜とをホットプレスする方法、接着液により密着して形成させる方法など種々の方法を適用できる。

【0030】

【作用】従来のイオン交換膜においてメタノールの透過性が高い理由は明らかではないが、通常使われているパーフルオロカーボンスルホン酸膜は膨潤しやすく、メタノールと水との相互作用でさらに膨潤しやすくなること、また、プロトンがメタノール極側から空気極側へ移動するとき、プロトン1原子あたり数分子の水が伴うが、この水の移動に伴いメタノールも移動すると考えられる。

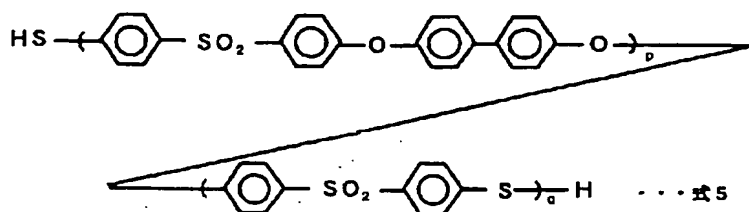
【0031】一方、本発明におけるイオン交換膜はアニオン交換膜であり、通電時には空気極側からメタノール極側に向かってアニオンが移動するため、メタノールの移動が起こらないと考えられる。また、本発明におけるイオン交換膜は、耐熱性に優れるので高温で使用でき、メタノール極及び空気極の反応速度を上げることができる。また、メタノールを気相で供給することにより、膜のアノード側のメタノール濃度を下げることができ、メタノールの透過が低減すると考えられる。

【0032】

【実施例】【例1】特開昭61-168629に記載された合成法と同様にして、4, 4'-ジフェノール0.36モルとジクロロジフェニルスルホン0.396モルとを反応させ、芳香族ポリスルホンの繰返し単位からなる前駆体0.36モルを合成し、次いで該前駆体0.36モルとジクロロジフェニルスルホン0.324モルと硫化ナトリウム0.378モルとを反応させ、式5で表される芳香族ポリスルホン-ポリチオエーテルスルホン共重合体（以下、共重合体aという）220gを得た。なお、式5において $p/q=1/1$ であり、共重合体aの固有粘度は0.50であった。また、電子吸引性基である $-SO_2-$ と結合していない芳香族環の含有率は、共重合体aの全芳香族環中で33モル%であった。

【0033】

【化5】



【0034】次に、共重合体aの75gを1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン1リットルに溶解した後、(クロロメトキシ)メタン400g及び無水塩化スズ4.5gを添加し、110℃にて4時間クロロメチル化反応を行った。次いで、メタノール5リットルにて反応生成物を沈殿させ、該反応生成物を洗浄し、クロロメチル化共重合体(以下、共重合体bという)85gを得た。共重合体bにおけるクロロメチル基の導入率は、1繰返し単位あたり約1.9個であり、このクロロメチル基をすべてトリメチルアミンでアミノ化したところ、イオン交換容量は2.2ミリ当量/g乾燥樹脂であった。

【0035】共重合体bの50gをN, N-ジメチルホルムアミド283gに溶解して15重量%溶液を調製した。この溶液を0℃にて攪拌しながら、1モル/リットルのトリメチルアミンのN, N-ジメチルホルムアミド溶液50mlをゆっくり滴下した後、2-メトキシエタノール10gを添加した。

【0036】このようにして得られた溶液を60℃、2時間でキャスト製膜し、厚さ50μmの膜を得た。次いで、上記膜を1モル/リットルのN, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ジアミノプロパンのメタノール溶液に、50℃にて4時間浸漬し、架橋されたアニオン交換膜を得た。得られたアニオン交換膜のイオン交換容量は2.4ミリ当量/g乾燥樹脂であった。

【0037】[例2]キャスト製膜して得られた膜をN, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ジアミノプロパンのメタノール溶液に浸漬する代わりに、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ジアミノヘキサンメタノールに50℃にて0.5時間浸漬し、1モル/リットルのトリメチルアミンのメタノール溶液に4時間浸漬した以外は例1と同様にして、架橋されたアニオン交換膜を得た。得られたアニオン交換膜のイオン交換容量は2.5ミリ当量/g乾燥樹脂であった。

【0038】[例3]ポリエーテルイミドの共重合体(日本GEプラスチック社製品名:ウルテム5001)58gを1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン790mlに溶解した後、(クロロメトキシ)メタン310g、無水塩化スズ3.5gを添加し、110℃にて4時間クロロメチル化反応を行った。次いで、メタノール4リットルにて反応生成物を沈殿させ、該反応生成物を洗浄し、クロロメチル化共重合体(以下、共重合体cという)56gを得た。共重合体cにおけるクロロメチル基の導入率は、1繰返し単位に約1.9個であり、この

クロロメチル基をすべてトリメチルアミンでアミノ化したところ、イオン交換容量は2.4ミリ当量/g乾燥樹脂であった。

【0039】共重合体cを1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン90gに溶解して10重量%溶液を調製した。この溶液を0℃にて攪拌しながら、1モル/リットルのトリメチルアミンのN, N-ジメチルホルムアミド溶液の10mlをゆっくり滴下した後、2-メトキシエタノール2gを添加した。イオン交換容量が0.9ミリ当量/gの溶液を78ml得た。

【0040】このようにして得られた溶液を60℃、2時間でキャスト製膜し、厚さ50μmの膜を得た。次いで、上記膜を1モル/リットルのN, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ジアミノプロパンのメタノール溶液に、50℃にて4時間浸漬し、架橋されたアニオン交換膜を得た。得られたアニオン交換膜のイオン交換容量は2.6ミリ当量/g乾燥樹脂であった。

【0041】[例4]ポリスルホンの共重合体(アモコ社製品名:ユーデルP-1700)50gを1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン520mlに溶解した後、(クロロメトキシ)メタン235g、無水塩化スズ4.5gを添加して、窒素バージしながら温度50℃にて0.5時間クロロメチル化反応を行った。次いで、メタノール4リットルにて反応生成物を沈殿させ、該反応生成物を洗浄し、クロロメチル化共重合体(以下、共重合体dという)53gを得た。共重合体dにおけるクロロメチル基の導入率は、1繰返し単位に約0.9個であり、このクロロメチル基をすべてトリメチルアミンでアミノ化したところ、イオン交換容量は1.7ミリ当量/g樹脂であった。

【0042】共重合体dの15gをN, N-ジメチルホルムアミド85gに溶解して15重量%溶液を調製した。この溶液を0℃にて攪拌しながら、1モル/リットルのトリメチルアミンのN, N-ジメチルホルムアミド溶液の14mlをゆっくり滴下した後、2-メトキシエタノール2gを添加し、イオン交換容量が0.9ミリ当量/gの溶液を120ml得た。

【0043】このようにして得られた溶液を60℃、2時間でキャスト製膜し、厚さ50μmの膜を得た。次いで、上記膜を1モル/リットルのN, N, N', N'-テトラメチル-1, 2-ジアミノエタンのメタノール溶液に、50℃にて4時間浸漬し、架橋されたアニオン交換膜を得た。得られたアニオン交換膜のイオン交換容量

は1.8ミリ当量/g乾燥樹脂であった。

【0044】【例5（比較例）】（クロロメチル）スチレン80g、ジビニルベンゼン20g、ニトリルゴム5gを攪拌、混合し、重合開始剤であるベンゾイルパーオキシドを添加したモノマーシロップ溶液を織布に含浸させた後、70℃で6時間及び90℃で3時間重合させた。次いで、1モル/リットルのトリメチルアミンのメタノール溶液に60℃にて16時間浸漬し、強塩基型アニオン交換基を有する共重合体からなる厚さ60μmのアニオン交換膜を得た。得られたアニオン交換膜のイオン交換容量は2.0ミリ当量/gであった。

【0045】【例6（比較例）】電解質として、パーフルオロカーボンスルホン酸型イオン交換膜（デュボン社製品名：ナフィオン117）を用いた。

【0046】【評価】電解質としては、例1～例5で作製したアニオン交換膜を使用した。芳香族ポリエーテルスルホンと芳香族ポリチオエーテルスルホンの共重合体のクロロメチル化物をアミノ化して得られるアニオン交換樹脂を用意し、白金-ルテニウム合金触媒がこのアニオン交換樹脂で分散、被覆されたガス拡散電極を作成してメタノール極とした。メタノール極のガス拡散電極の電極有効面積は10cm²、このガス拡散電極中の白金量は見かけ表面積あたり2mg/cm²とした。また、白金触媒が上記アニオン交換樹脂で分散、被覆されたガス拡散電極を作成して空気極とした。空気極のガス拡散電極の電極有効面積は10cm²、このガス拡散電極中の白金量は見かけ表面積あたり1mg/cm²とした。

【0047】ホットプレス法にて上記アニオン交換膜、メタノール極、及び空気極を接合し、電極-膜の接合体を作成した。また、電解質として、例6のカチオン交換

膜を使用し、メタノール極及び空気極に用いた触媒をナフィオン117と同組成のカチオン交換樹脂にて被覆したものとした以外は、上記製法と同様にして、電極-膜の接合体を作製した。

【0048】得られた上記接合体を、それぞれ一對のリブ付きセパレータの間に挟んで、燃料電池セルを組み立てた。酸化剤ガスである空気を130℃に保持した加湿器を介して燃料電池セルに供給し、燃料ガスである20重量%のメタノール水溶液を140℃に保持した気化室を介してガス化させて燃料電池セルに供給し、3気圧、セル温度130℃にて発電試験を実施した。表1に電流密度100mA/cm²での出力電圧を示す。

【0049】

【表1】

	出力電圧 (V)
例1	0.62
例2	0.61
例3	0.59
例4	0.60
例5	0.53
例6	0.50

【0050】

【発明の効果】本発明によれば、電解質であるイオン交換膜におけるメタノールのクロスリーク量を低減でき、メタノール燃料電池の出力電圧を向上させうる。